Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (*d*-Oleandrose)

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst B. Vischer
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1944

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0053

Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (*d*-Oleandrose)

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst B. Vischer
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *T. Reichstein* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 7. November 1944.

Prof. Dr. *Ed. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Ernst Vischer* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 7. November 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 7. November 1944 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Synthese des 2-Desoxy-d-chinovose-3-methyläthers (d-Oleandrose)

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Pharmazeutischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII, Fasciculus Sextus, 1944.

Meinen verehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* und

Herrn Prof. Dr. *P. Ruggli*

möchte ich an dieser Stelle für das mir gegenüber während meines Studiums gezeigte grosse Wohlwollen herzlich danken.

Besonders möchte ich aber

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein*

für das rege Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegenbrachte, und für die vielen Anregungen, die ich von ihm empfangen durfte, meinen tiefempfundenen Dank aussprechen.

Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (*d*-Oleandrose).

Durch Hydrolyse natürlicher Glykoside sind bisher vier monomethylierte Desosen der Formel $C_7H_{14}O_4$ aufgefunden worden. Es sind dies Cymarose[1]), Sarmentose[2])[3]), Oleandrose[4])[5])[6]) und Diginose[7])[8]). Nur für die Cymarose (XXIV) ist die genaue Struktur bekannt[9])[10]). Von den drei anderen wurde lediglich für die Diginose eine Teilformel ermittelt[8]) und festgestellt, dass sie dieselbe Konstitution besitzen muss wie Cymarose, von der sie sich somit nur durch verschiedenen räumlichen Bau unterscheidet. Da die drei genannten Desosen schwer und nur in geringen Mengen zugänglich sind, ist die Ermittlung ihrer genauen Struktur auf rein analytischem Wege nicht leicht zu lösen, sodass der synthetische Weg hierfür bereits in Aussicht gestellt wurde[8]). In vorliegender Arbeit wird die Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (XXII) beschrieben, eines Raumisomeren der Cymarose, das konfigurativ mit *d*-Glucose bzw. *d*-Rhamnose übereinstimmt. Es sollte dabei besonders geprüft werden, ob dieser Zucker mit einer der drei genannten methylierten Desosen identisch ist oder den optischen Antipoden einer solchen darstellt.

Als Ausgangsmaterial diente Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III)[11]), dessen Bereitung etwas modifiziert werden musste. Zur Methylierung der Diaceton-*d*-glucose (I) haben wir die ausgezeichnete Vorschrift von *Freudenberg* und *Hixon*[12]) abgeändert und statt des z. Z. kaum erhältlichen Methyljodids das billigere Dimethylsulfat benützt, wobei ein kleiner Teil (I) unverändert bleibt und durch Waschen der Petrolätherlösung von (II) mit Wasser leicht abgetrennt werden

---

[1]) *A. Windaus, L. Hermanns*, B. **48**, 979 (1915).
[2]) *W. A. Jacobs, M. Heidelberger*, J. Biol. Chem. **81**, 765 (1929).
[3]) *W. A. Jacobs, N. M. Bigelow*, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932).
[4]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937).
[5]) *G. Hesse*, B. **70**, 2264 (1937).
[6]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).
[7]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (1940).
[8]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).
[9]) *F. Micheel*, B. **63**, 347 (1930).
[10]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935).
[11]) *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).
[12]) *K. Freudenberg, R. M. Hixon*, B. **56**, 2119 (1923).

kann. Für die partielle Acetonabspaltung aus (II) wurde statt Essigsäure mit Erfolg wässrig-methanolische Schwefelsäure verwendet. Das so in guter Ausbeute erhaltene (III) wurde zunächst durch vollständige Tosylierung in das krystallisierte Ditosylat (IV)[1]) übergeführt. Es war beabsichtigt, in diesem Stoff die 6-ständige Tosyloxygruppe durch Umsetzung mit NaJ partiell durch Jod zu ersetzen und dieses anschliessend herauszureduzieren, doch wurde dieser Versuch nicht ausgeführt, da in einem Modellversuch beim Erwärmen von 5,6-Ditosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose[2]) mit NaJ in Aceton trotz reichlicher Abscheidung von Natriumtosylat kein Jodhydrin isoliert werden konnte. Daher wurde aus (III) durch partielle Tosylierung das 6-Monotosylat (VIII) bereitet, das bisher allerdings nur in syrupöser Form erhältlich war. Behandlung desselben mit $NaOCH_3$ bei -10^0 lieferte den flüssigen Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII), der durch Destillation im Vakuum leicht zu reinigen ist. Dasselbe Oxyd liess sich durch Methylierung des aus (V) über (IX)[3]) nach *Ohle* und *von Vargha*[4]) leicht erhältlichen (VI) mit CH_3J und Ag_2O[5]) gewinnen. Katalytische Hydrierung von (VII) mit *Raney*-Nickel in Methanol gab den amorphen Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII), der durch ein krystallisiertes 3,5-Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Hydrolyse von (XIII) mit wässriger Schwefelsäure lieferte den gesuchten *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV), der aus Methyläthylketon leicht krystallisierte, aber unscharf schmolz und offenbar ein Gemisch der α-und β-Form darstellte. Zur weiteren Charakterisierung wurde sein Osazon bereitet, das in zwei verschiedenen Formen erhalten wurde. Die Konstitution und Konfiguration von (XIII) und (XIV) konnten wie folgt sichergestellt werden. (XIV) wurde mit HJO_4 abgebaut, wobei Acetaldehyd entstand. Dadurch wird bewiesen, dass bei der Hydrierung des Oxyds (VII) tatsächlich eine endständige Methylgruppe entstanden ist. Ferner wurde (XIII) mit CH_3J und Ag_2O zum flüssigen Dimethyläther (XVII) methyliert. Ein Dimethyläther, der genau denselben Siedepunkt und dieselbe spez. Drehung zeigte, entstand bei analoger Methylierung von krystallisierter Monoaceton-*d*-chinovose (XII)[6]). Diesen Stoff haben wir auf zwei Wegen bereitet, einerseits durch Hydrierung von (VI) mit

---

[1]) *D. J. Bell, E. Friedmann, S. Williamson*, Soc. **1937**, 252 erhielten beim Versuch zur Bereitung dieses Stoffes neben viel amorphem Material nur wenig eines krystallisierten, chlorhaltigen Stoffes der Formel $C_{17}H_{23}O_7SCl$ vom Smp. 143°.

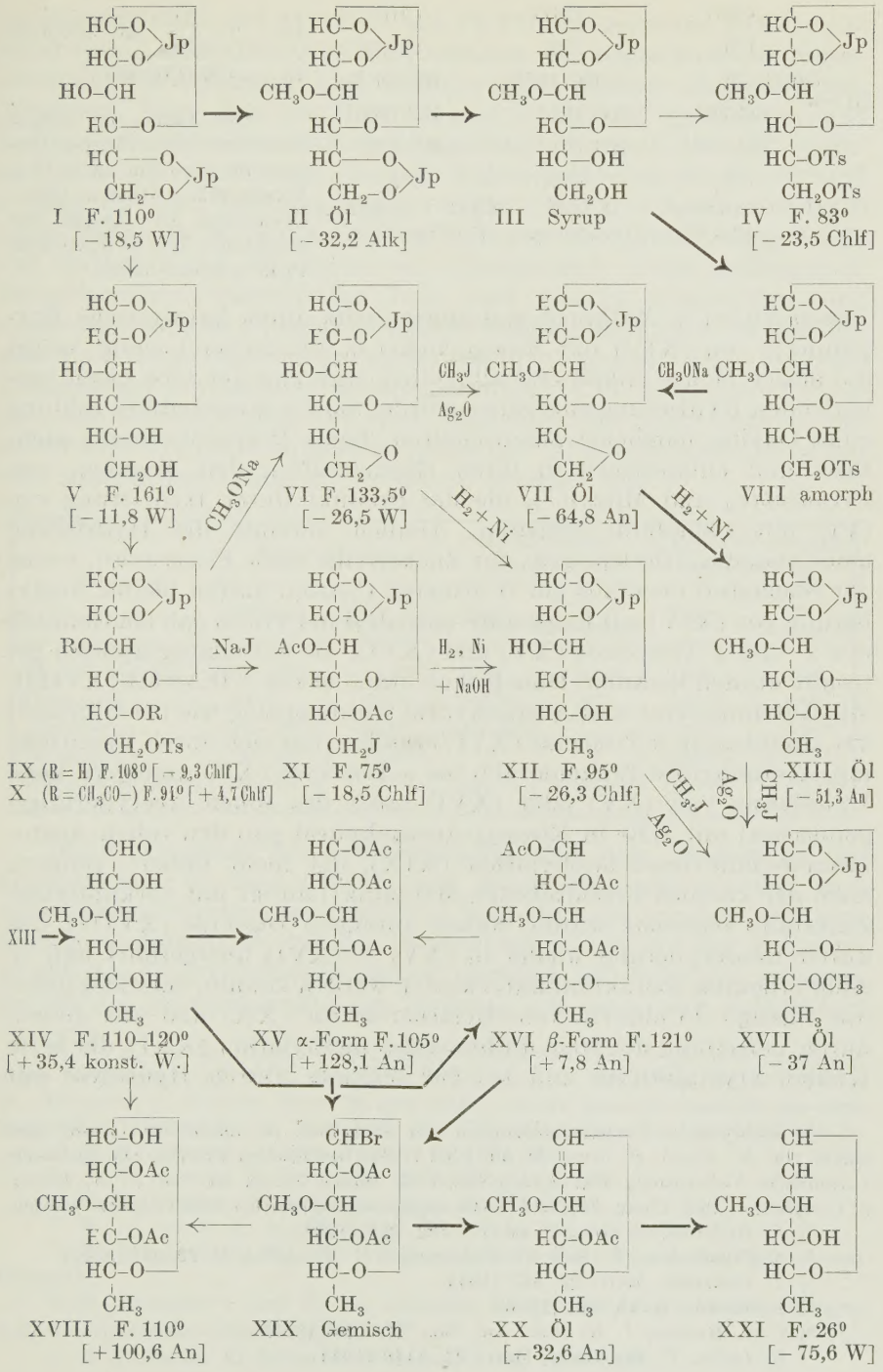
[2]) *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).

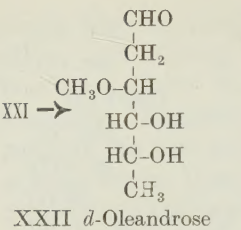
[3]) Das von *H. Ohle, E. Euler, R. Lichtenstein*, B. **62**, 2885 (1929), beschriebene Diacetat (X) liess sich entgegen den Angaben dieser Autoren auch nach der Pyridinmethode sehr glatt gewinnen.

[4]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

[5]) *Th. Purdie, J. C. Irvine*, Soc. **83**, 1021 (1903). Vgl. *Th. Purdie, W. Pitkeathly*, Soc. **75**, 153 (1899); *Th. Purdie, R. C. Bridgett*, Soc. **83**, 1037 (1903).

[6]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).


I F. 110° [−18,5 W]
II Öl [−32,2 Alk]
III Syrup
IV F. 83° [−23,5 Chlf]
V F. 161° [−11,8 W]
VI F. 133,5° [−26,5 W]
VII Öl [−64,8 An]
VIII amorph
IX (R = H) F. 108° [−9,3 Chlf]
X (R = CH3CO−) F. 91° [+4,7 Chlf]
XI F. 75° [−18,5 Chlf]
XII F. 95° [−26,3 Chlf]
XIII Öl [−51,3 An]
XIV F. 110–120° [+35,4 konst. W.]
XV α-Form F. 105° [+128,1 An]
XVI β-Form F. 121° [+7,8 An]
XVII Öl [−37 An]
XVIII F. 110° [+100,6 An]
XIX Gemisch
XX Öl [−32,6 An]
XXI F. 26° [−75,6 W]
CH3ONa
NaJ
CH3J Ag2O
H2 + Ni
H2, Ni + NaOH



XXII *d*-Oleandrose F. 63° [–12,5 W] | XXIII *l*-Oleandrose | XXIV *d*-Cymarose F. 93° [+52 W]

Jp = $>C<^{CH_3}_{CH_3}$ Ac = CH_3CO–

Ts = p–$CH_3C_6H_4$–SO_2–

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht an in W = Wasser, Alk = Äthanol, Chlf = Chloroform, An = Aceton. Der präparative Weg ist durch fette Pfeile gekennzeichnet.

Raney-Nickel in Methanol und andererseits durch katalytische Entjodung[1]) von (XI)[2]) mit *Raney*-Nickel in alkalischer Lösung, wobei die nötige Menge Alkali erst allmählich während der sehr rasch verlaufenden Hydrierung zugegeben wurde, um die intermediäre Bildung eines Oxydes möglichst auszuschalten. Beide Präparate waren identisch und entsprachen in ihren Eigenschaften den Angaben von *Freudenberg* und Mitarb.[3]), die das Produkt durch Hydrierung von (VI) mit Palladium erhielten. Ähnlich verläuft die Hydrierung eines anderen Äthylenoxyds der Zuckerreihe nach *Posternak*[4]), wobei der Sauerstoff ebenfalls am H-ärmeren C-Atom haften bleibt. Acetylierung von (XIV) mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin gab ein Gemisch des α- und β-Triacetats (XV) und (XVI), die chromatographisch getrennt werden konnten. Daneben entstand etwas α-Diacetat (XVIII). Mit Natriumacetat und Acetanhydrid wurde analog wie bei Glucose[5]) zur Hauptsache β-Triacetat (XVI) erhalten, das sich durch Erwärmen mit Acetanhydrid-Zinkchlorid[6]) ins α-Triacetat (XV) umlagern liess. Umsetzung von (XV) oder (XVI) (oder des rohen Acetylierungsgemisches) mit HBr in Eisessig-Acetanhydrid gab den rohen Acetobrom-*d*-chinovose-3-methyläther (XIX), der nicht isoliert, sondern nach der kürzlich beschriebenen Methodik[7]) direkt mit verkupfertem Zinkstaub reduziert wurde. Neben unreinem Diacetat (XVIII), das durch Reacetylierung wieder in (XV) + (XVI) übergeführt und so einer erneuten Reduktion unterworfen werden konnte, entstand dabei das flüssige *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) und aus diesem durch Verseifung der freie *d*-Chinoval-3-methyläther (XXI), der beim Kühlen krystallisierte und bei 26° schmolz. Durch Hydrolyse mit

---

[1]) Katalytische Enthalogenierungen mit Palladium in alkalischer Lösung sind zuerst von *M. Busch, H. Stuve*, B. **49**, 1063 (1916) beschrieben worden. Die besonders vorteilhafte Verwendung von *Raney*-Nickel für diesen Zweck ist von *P. A. Levene, J. Compton*, J. Biol. Chem. **111**, 325 (1935) angegeben und seither öfters benützt worden.

[2]) *B. Helferich, O. Lang*, J. pr. [2] **132**, 321 (1932).

[3]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).

[4]) *T. Posternak*, Helv. **27**, 457 (1944).

[5]) *E. Fischer*, B. **49**, 584 (1916).

[6]) *C. S. Hudson, J. K. Dale*, Am. Soc. **37**, 1264 (1915).

[7]) *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

n. Schwefelsäure bei 0° wurde aus (XXI) der gesuchte 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (XXII) erhalten. Er zeigte ähnliche Eigenschaften wie Cymarose und Diginose, gab positive *Keller-Kiliani*-Reaktion, liess sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren und konnte aus Äther-Petroläther krystallisiert werden. Die sehr hygroskopischen Krystalle schmolzen im Vakuumröhrchen bei 62–63° und zeigten die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = -12{,}5^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 3,669 in Wasser) ohne merkliche Mutarotation. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Zucker durch Oxydation mit Bromwasser in den 2-Desoxy-*d*-chinovonsäure-3-methyläther bzw. sein Lacton übergeführt und dieses einerseits ins Phenylhydrazid und andererseits über das Bariumsalz ins S-Benzylthiuroniumsalz der Säure verwandelt. Beide Derivate konnten gut krystallisiert erhalten werden. In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte und spez. Drehungen des freien Zuckers und dieser zwei Derivate aufgeführt sowie die entsprechenden Daten der vier natürlichen Isomeren, soweit sie bekannt sind.

Substanz	Freier Zucker		Phenylhydrazid der Säure		S-Benzylthiuroniumsalz der Säure	
	Smp.	$[\alpha]_D$ in Wasser	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol	Smp.	$[\alpha]_D$ in Methanol
(XXII) synthet. .	62—63°	−12,5°	135°	−20,6°	130°	−7,2°
Cymarose	93°[1])	+52°[1])	154°[2])	+2°[2])	130°[3])	0°[3])
Diginose	90—92°[4])	+55°[3])	amorph[4])	—	137°[3])	−9,2°[3])
Sarmentose . . .	78—79°[5])	+15,8°[5])	?	?	146°[3])	+6,5°[3])
Oleandrose(natürl.)	68—70°[6])	?[7])	136°[8])	+20,3°[8])	130°[3])	+5,8°[3])

Beim Vergleich der Schmelzpunkte und spez. Drehungen des synthetischen Zuckers (XXII) und seiner Derivate mit den entsprechenden Werten der Cymarose und Diginose ergeben sich eindeutige Unterschiede, bei der Sarmentose weicht nur der Schmelzpunkt des Benzylthiuroniumsalzes merklich ab. Sehr gut stimmen jedoch die Schmelzpunkte der Derivate mit denen der natürlichen

[1]) *W. A. Jacobs*, J. Biol. Chem. **88**, 519 (1930). Der Smp. ist je nach Trocknung etwas verschieden, vgl. *W. A. Jacobs, R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **91**, 625 (1931); *M. Hartmann, E. Schlittler*, Helv. **23**, 548 (1940), weitere Literatur daselbst. Der oben angegebene Wert wurde bei Benützung des *Kofler*-Blocks von uns gefunden, vgl. [3]).

[2]) *R. C. Elderfield*, J. Biol. Chem. **111**, 527 (1935).

[3]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

[4]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (1940).

[5]) *W. A. Jacobs, N. M. Bigelow*, J. Biol. Chem. **96**, 355 (1932).

[6]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937) fand diesen Wert für ein nicht ganz reines Präparat.

[7]) *W. Neumann*[6]) fand für ein amorphes Rohprodukt, das erhebliche Mengen Anhydro-oleandrose enthielt, $[\alpha]_D^{18} = -98°$.

[8]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).

Oleandrose überein. Auch die spez. Drehungen zeigen fast gleiche Absolutwerte, besitzen jedoch umgekehrtes Vorzeichen. Hieraus ergibt sich, dass der synthetische 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (XXII) mit grösster Wahrscheinlichkeit den Antipoden der natürlichen Oleandrose darstellt, die somit der *l*-Reihe angehört, Formel (XXIII) besitzt und konfigurativ mit der in der Natur weit verbreiteten *l*-Rhamnose übereinstimmt. Der synthetische Zucker kann daher als *d*-Oleandrose bezeichnet werden. Um dieses Resultat durch Mischproben noch weiter zu sichern, soll gelegentlich auch die Synthese der *l*-Form versucht werden. Nach Literaturangaben[1])[2]) soll natürliche Oleandrose bereits durch Destillation im Vakuum bei 1 mm leicht in ein öliges Anhydrid übergehen, das nahezu rein[1]) isoliert werden konnte. Die synthetische, krystallisierte *d*-Form liess sich jedoch auch bei 1 mm völlig unzersetzt destillieren. Nach Zusatz von gepulvertem $KHSO_4$ wurde dabei in schlechter Ausbeute ein rechtsdrehendes Öl erhalten, das aber noch unrein war. Anscheinend war die Anhydrisierung in früheren Fällen durch Säurespuren hervorgerufen worden. Der Abbau der *d*-Oleandrose mit $KMnO_4$[3]) gab erwartungsgemäss Essigsäure und *d*(+)-Methoxybernsteinsäure.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^0$.)

Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther (II)[4]).

In eine Suspension von 50 g trockener Diaceton-*d*-glucose (I) in 350 cm³ absolutem Äther wurden ca. 10 g Natriumdraht eingepresst und die Mischung unter Feuchtigkeitsausschluss und Rückflusskühlung stehen gelassen. Nach 15 Minuten war alle organische Substanz gelöst, und die anfangs starke H_2-Entwicklung wurde schwächer. Nach 5 Stunden wurde der überschüssige Natriumdraht rasch herausgezogen, und unter Umschwenken durch den Rückflusskühler langsam 30 g reines Dimethylsulfat einlaufen gelassen. Die Umsetzung trat spontan ein, und bald schied sich Natriummethylsulfat ab. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand 15 Minuten auf 70° erwärmt und wieder im abdestillierten Äther aufgenommen. Nach Filtration wurde eingedampft und der Rückstand zur Verseifung von Schwefelsäure-estern mit 30 cm³ 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erhitzt. Hierauf wurde mit 50 cm³ Wasser verdünnt, das Methanol im Vakuum (35° Badtemperatur) entfernt und die Mischung 5mal mit total 300 cm³ Petroläther (Sdp. 50—60°) ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge wurden einmal mit 100, dann noch 4mal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte 45,2 g (= 86%) Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther als farblosen Syrup vom $Sdp._{0,3\ mm}$ 104—108°. Die alkalische Lösung und die Waschwässer wurden mit $KHCO_3$ und K_2CO_3 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung gab beim Eindampfen 2 g reine Diaceton-*d*-glucose vom Smp. 110°.

[1]) *W. Neumann*, B. **70**, 1547 (1937).

[2]) *R. Tschesche, K. Bohle, W. Neumann*, B. **71**, 1927 (1938).

[3]) Analog wie bei Cymarose und Diginose, *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. 25, 1611 (1942).

[4]) Vgl. *K. Freudenberg, R. M. Hixon*, B. **56**, 2119 (1923).

1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III)[1].

45,2 g Diaceton-*d*-glucose-3-methyläther (II) wurden in einer Mischung von 250 cm³ Methanol und 250 cm³ 0,8-proz. wässriger Schwefelsäure suspendiert und bei 18° auf der Maschine geschüttelt. Nach 22 Stunden war die Lösung klar und reduzierte *Fehling*'s Reagens nur ganz schwach. Sie wurde mit frisch gefälltem $BaCO_3$ bei 18° neutralisiert, nach kurzem Erwärmen durch ein mit wenig gewaschener Kohle und $BaCO_3$ gedichtetes Filter genutscht und das Filtrat im Vakuum bei 45° eingedampft. Der trübe syrupöse Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die filtrierte Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Die Hochvakuumdestillation gab 36 g (— 93%) farblosen Syrup vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 138—142°, der *Fehling*'sche Lösung nicht reduzierte. Eine Probe wurde ins Dibenzoat übergeführt, das in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Freudenberg* und Mitarbeitern[1]) bei 81° schmolz. Als Kolbenrückstand verblieb wenig 3-Methyl-*d*-glucose, die aus Alkohol krystallisierte (Smp. 161—163°, Mischprobe ebenso).

5,6-Ditosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (IV).

Eine Lösung von 5 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III) in 30 cm³ absolutem Pyridin wurde mit 10 g reinem Tosylchlorid in 50 cm³ alkoholfreiem Chloroform vermischt und 4 Tage bei 40° stehen gelassen. Nach Zusatz von 1 cm³ Wasser wurde nochmals 1 Stunde stehen gelassen, dann im Vakuum bei 35° eingedampft und der Rückstand mit verdünnter HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung wurde stark eingeengt und mit Petroläther versetzt. Nach längerem Stehen bei 0° trat Krystallisation ein. Ausbeute 6 g (= 52%). Dreimaliges Umkrystallisieren aus Äthanol lieferte farblose Nadeln vom Smp. 83—84°, die eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -23{,}45° \pm 1°$ (c = 2,388 in Chloroform) zeigten.

24,214 mg Subst. zu 1,0141 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}56° \pm 0{,}02°$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

3,922 mg Subst. gaben 7,729 mg CO_2 und 2,030 mg H_2O
3,395 mg Subst. verbr. 2,004 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
8,700 mg Subst. verbr. 6,629 cm³ 0,01-n. KOH[2])

$C_{24}H_{30}O_{10}S_2$ (542,60)	Ber. C 53,12	H 5,57	S 11,82	$-OCH_3$	5,72%
	Gef. „ 53,78	„ 5,79	„ 12,21	„	6,10%

Versuch zur Bereitung von 6-Jod-5-tosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose.

0,1 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-5,6-ditosylat[3]) wurden mit 30 mg NaJ in 1 cm³ Aceton unter Rückfluss gekocht. Nach 3 Stunden wurde das ausgeschiedene Natriumtosylat (30 mg) abfiltriert. Aus dem braungefärbten Filtrat liess sich lediglich eine Spur Ausgangsmaterial gewinnen. Gleiche Resultate wurden beim Erwärmen im Einschlussrohr auf 80° und 100° erzielt.

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose (XII)[4]).

a) Aus (XI)[5]). 6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose (IX)[3])[6])[4]) gab entgegen den Angaben von *Ohle* und Mitarbeitern[7]) bei eintägigem Stehen mit 3 Teilen absolutem Pyridin und 1 Teil Essigsäure-anhydrid das kryst. Diacetat (X) vom Smp. 94° in fast quantitativer Ausbeute. Daraus wurde nach *Helferich* und *Lang*[5]) das Jodhydrin (XI)

[1]) *K. Freudenberg, W. Dürr, H. v. Hochstetter*, B. **61**, 1735 (1928).
[2]) S-Bestimmung nach *K. Bürger*, Z. angew. Ch. **54**, 479 (1941); **55**, 245 (1942).
[3]) *H. Ohle, E. Dickhäuser*, B. **58**, 2593 (1925).
[4]) *K. Freudenberg, H. Eich, C. Knoevenagel, W. Westphal*, B. **73**, 441 (1940).
[5]) *B. Helferich, O. Lang*, J. pr. [2] **132**, 321 (1932).
[6]) *L. v. Vargha*, B. **66**, 704 (1933).
[7]) *H. Ohle, E. Euler, R. Lichtenstein*, B. **62**, 2885 (1929).

vom Smp. 75° bereitet. 1 g (XI) und das aus 1 g Nickel-Aluminiumlegierung[1]) bereitete *Raney*-Nickel[2]) in 10 cm³ Methanol wurden in H_2-Atmosphäre geschüttelt und innerhalb 30 Minuten 3 cm³ 0,74-n. methylalkoholische NaOH (= 1 Mol) zugetropft[3]), wobei 50 cm³ Wasserstoff (ber. 54 cm³) aufgenommen wurden. Nun wurden innerhalb 30 Minuten noch weitere 12 cm³ Lauge (= 4 Mol) zulaufen gelassen, wobei noch 22 cm³ Gas absorbiert wurden. Nach Filtration wurde mit verdünnter H_2SO_4 versetzt, bis Phenolphtalein nicht mehr gerötet, Lackmus aber noch gebläut wurde, und im Vakuum völlig eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgekocht, die Auszüge stark eingeengt, zur Ausfällung anorganischer Reste mit 15 cm³ absolutem Äther versetzt und filtriert. Nach dem Eindampfen wurde im Hochvakuum destilliert und der bei 0,03 mm und 84—89° siedende farblose Syrup aus Benzol-Äther-Petroläther krystallisiert. Smp. 92°, Ausbeute 0,28 g. Zur Analyse wurde im Hochvakuum sublimiert.

3,718 mg Subst. gaben 7,172 mg CO_2 und 2,543 mg H_2O

$C_9H_{16}O_5$ (204,22) Ber. C 52,93 H 7,90%

Gef. „ 52,64 „ 7,65%

b) Aus (VI). 1 g 5,6-Anhydro-monoaceton-*d*-glucose (VI)[4]) wurden in 15 cm³ Methanol mit dem aus 1 g Ni-Al-Legierung bereiteten *Raney*-Nickel in H_2-Atmosphäre geschüttelt. Die langsame Gasaufnahme war nach 26 Stunden beendet. Die Aufarbeitung gab in guter Ausbeute (XII) (Mischprobe). Im Rotierautoklaven bei 90° und 100 Atm. Anfangsdruck war eine analoge Hydrierung nach 5 Stunden beendet und gab dasselbe Produkt (Mischprobe).

6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (VIII).

35,5 g 1,2-Monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (III) in 150 cm³ absolutem Pyridin wurden bei 0° mit 27,2 g reinem Tosylchlorid in 210 cm³ alkoholfreiem Chloroform vermischt und 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit verdünnter HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum 37 g (= 62,5%) rohes (VIII) als fast farblosen Syrup. Ein zweiter Ansatz mit 15,3 g (III) lieferte 18,5 g (= 73%) rohes (VIII).

1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII).

a) Aus (VIII). In Anlehnung an die Vorschrift von *Ohle* und *v. Vargha* für die Bereitung von (VI)[4]) wurden 18,5 g roher 6-Monotosyl-1,2-monoaceton-*d*-glucose-3-methyläther (VIII) in 43 cm³ Chloroform bei −10° mit der Lösung von 1,55 g Natrium in 29 cm³ Methanol vermischt und die bald gallertig gewordene Masse 15 Minuten bei −10° stehen gelassen. Hierauf wurde mit 30 cm³ Wasser durchgeschüttelt, abgetrennt und die wässrige Schicht noch dreimal mit je 30 cm³ Chloroform ausgeschüttelt. Die über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 10 g Rückstand, der im Hochvakuum zweimal destilliert wurde.

Die Hauptmenge destillierte bei 0,1 mm und 75—80° als farbloses Öl und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{15} = -64{,}8° \pm 2°$ (c = 2,067 in Aceton).

51,7 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = -1{,}34° \pm 0{,}02°$

3,972 mg Subst. gaben 8,053 mg CO_2 und 2,628 mg H_2O

3,955 mg Subst. verbr. 5,449 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*.

$C_{10}H_{16}O_5$ (216,23) Ber. C 55,54 H 7,46 $-OCH_3$ 14,35%

Gef. „ 55,33 „ 7,40 „ 14,25%

[1]) Wir danken Herrn *M. Raney*, Chattanooga, USA. für dieses Material.

[2]) Am. Pat. 1 628 190; vgl. *L. W. Covert, H. Adkins*, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

[3]) Zur Hydrierung diente ein Langhals-Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, Gaseinführungsrohr und graduiertem Tropftrichter. Zum Druckausgleich wurde die obere Öffnung des Tropftrichters mit einer Abzweigung der Gaszufuhr verbunden.

[4]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).

Ein geringer Nachlauf (0,4 g) Sdp.$_{0,05\ mm}$ 80—90° zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{13} = -33{,}0° \pm 2°$ (c = 1,847 in Aceton) und wurde vernachlässigt.

b) Aus (VI). 1,1 g scharf getrocknete 1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose (VI)[1]) vom Smp. 132° wurden mit 7,8 g (10 Mol) Methyljodid unter Rückfluss gekocht und portionsweise mit insgesamt 6,5 g (5 Mol) über P_2O_5 getrocknetem Ag_2O[2]) versetzt. Nach 5-stündigem Kochen wurde das Methyljodid abdestilliert und der Rückstand erschöpfend mit Äther ausgezogen. Eindampfen der Ätherlösung und Destillation des Rückstandes lieferte 0,9 g farbloses Öl vom Sdp.$_{0,05\ mm}$ 68—72°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{13} = -68{,}4° \pm 1{,}5°$ (c = 1,855 in Aceton).

46,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{13} = -1{,}27° \pm 0{,}02°$
4,570 mg Subst. gaben 9,254 mg CO_2 und 3,061 mg H_2O
3,866 mg Subst. verbr. 5,386 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{10}H_{16}O_5$ (216,23) Ber. C 55,54 H 7,46 $-OCH_3$ 14,35%
Gef. „ 55,26 „ 7,50 „ 14,41%

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII).

8,4 g 1,2-Monoaceton-5,6-anhydro-*d*-glucose-3-methyläther (VII) wurden im Rotierautoklaven mit dem aus 8,5 g Ni-Al-Legierung bereiteten *Raney*-Nickel in 50 cm³ Methanol 6 Stunden bei 58—65° und 100 Atm. hydriert. Nach Filtration wurde mit wenig Kohle geklärt, im Vakuum eingedampft und in absolutem Äther aufgenommen. Nach Entfernung geringer Flocken durch Filtration wurde erneut eingedampft. Destillation im Hochvakuum lieferte 8,3 g (= 98%) farbloses Öl vom Sdp.$_{0,03\ mm}$ 89—92°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -51{,}3° \pm 0{,}7°$ (c = 3,627 in Aceton).

90,7 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}86° \pm 0{,}02°$
3,382 mg Subst. gaben 6,817 mg CO_2 und 2,532 mg H_2O
$C_{10}H_{18}O_5$ (218,24) Ber. C 55,03 H 8,31%
Gef. „ 55,01 „ 8,38%

3,5-Dinitrobenzoat. 0,2 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) in 0,6 cm³ absolutem Pyridin wurden mit der warmen Lösung von 0,2 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 1 cm³ Benzol versetzt und unter Wasserausschluss 45 Minuten auf 50° erwärmt. Nach Zusatz von 15 cm³ absolutem Äther wurde filtriert und die Lösung mehrmals mit verdünnter HCl, Sodalösung und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Nach kurzem Stehen trat Krystallisation ein. Dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 130°) lieferte ein Produkt, das konstant bei 125—126° schmolz. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet.

3,765 mg Subst. gaben 6,791 mg CO_2 und 1,558 mg H_2O
4,121 mg Subst. gaben 0,247 cm³ N_2 (16°; 731 mm)
4,633 mg Subst. verbr. 3,476 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{17}H_{20}O_{10}N_2$ (412,35) Ber. C 49,51 H 4,89 N 6,80 $-OCH_3$ 7,53%
Gef. „ 49,22 „ 4,63 „ 6,81 „ 7,76%

1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3,5-dimethyläther (XVII).

a) Aus (XIII). 1 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) wurden, wie bei (VII) beschrieben, mit 10 g CH_3J und 5 g Ag_2O methyliert. Die Aufarbeitung ergab 1 g farbloses Öl, Sdp.$_{0.03\ mm}$ 58—60°; $[\alpha]_D^{16} = -37{,}4° \pm 0{,}5°$ (c = 4,414 in Aceton).

110,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}65° \pm 0{,}02°$
3,965 mg Subst. gaben 8,250 mg CO_2 und 3,092 mg H_2O
2,623 mg Subst. verbr. 6,640 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{11}H_{20}O_5$ (232,27) Ber. C 56,88 H 8,68 $-OCH_3$ 26,72%
Gef. „ 56,78 „ 8,73 „ 26,18%

[1]) *H. Ohle, L. v. Vargha*, B. **62**, 2435 (1929).
[2]) Bereitet nach *B. Helferich, W. Klein*, A. **450**, 225 (1926).

b) Aus (XII). 1,2 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose (XII) vom Smp. 94° wurden analog methyliert und lieferten 1 g farbloses Öl, Sdp.$_{0.03\ mm}$ 58—60°; $[\alpha]_D^{16} = -36{,}5° \pm 0{,}5°$ (c = 4,002 in Aceton).

100,1 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}46° \pm 0{,}02°$

3,507 mg Subst. gaben 7,261 mg CO_2 und 2,613 mg H_2O
2,590 mg Subst. verbr. 6,304 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{11}H_{20}O_5$ (232,27) Ber. C 56,88 H 8,68 $-OCH_3$ 26,72%
Gef. „ 56,50 „ 8,34 „ 25,17%

d-Chinovose-3-methyläther (XIV).

6,4 g 1,2-Monoaceton-*d*-chinovose-3-methyläther (XIII) wurden unter öfterem Umschwenken mit 130 cm³ 0,8-proz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die anfangs trübe Lösung war nach vier Stunden klar. Insgesamt wurde 5 Stunden erhitzt, dann mit $BaCO_3$ heiss neutralisiert, über wenig Kohle abgenutscht und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde zur Reinigung in Aceton aufgenommen und die filtrierte Lösung im Vakuum eingedampft (5,35 g), worauf nach kurzem Stehen Krystallisation eintrat. Umkrystallisieren aus Methyläthylketon gab 3,8 g Krystalle vom Smp. 110—120°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren so unscharf blieb. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 50° getrocknet und im Schweinchen eingewogen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{14} = +23{,}2° \pm 1°$ (nach 10 Minuten) und $+35{,}4° \pm 1°$ (nach 7 Stunden konstant, c = 2,795 in Wasser).

69,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}65°$ bzw. $+0{,}99° \pm 0{,}02°$

4,105 mg Subst. gaben 7,074 mg CO_2 und 2,927 mg H_2O
5,223 mg Subst. verbr. 8,634 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_7H_{14}O_5$ (178,18) Ber. C 47,18 H 7,92 $-OCH_3$ 17,41%
Gef. „ 47,03 „ 7,98 „ 17,09%

Die 1,4 g Syrup (Mutterlauge) konnten ebenfalls für die nachfolgende Acetylierung verwendet werden.

Osazon. Aus 0,1 g (XIV) in 2,5 cm³ Wasser, 0,35 g Phenylhydrazin und drei Tropfen Eisessig durch 2-stündiges Erhitzen in CO_2 auf 100°. Das beim Erkalten ausfallende, mit 1-proz. Essigsäure gewaschene und im Vakuum bei 40° getrocknete Produkt (78 mg) liess sich aus Benzol umkrystallisieren, schmolz bei 147–149° (Zers.) und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{14} = -89{,}8° \pm 2°$ (c = 1,092 in Methanol).

27,3 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -0{,}98° \pm 0{,}02°$

3,772 mg Subst. gaben 8,836 mg CO_2 und 2,323 mg H_2O
2,052 mg Subst. gaben 0,286 cm³ N_2 (15°; 721 mm)
4,672 mg Subst. verbr. 3,906 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{19}H_{24}O_3N_4$ (356,41) Ber. C 64,03 H 6,79 N 15,72 $-OCH_3$ 8,71%
Gef. „ 63,93 „ 6,89 „ 15,67 „ 8,65%

Nach Umkrystallisieren aus Äthanol-Wasser schmilzt das Osazon bei 124–126°, erstarrt bei weiterem Wärmen wieder, worauf die erstarrte Masse definitiv bei 147—149° (Zers.) schmilzt. Möglicherweise handelt es sich um ein Hydrat.

Abbau mit Perjodsäure. 50 mg *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) wurden mit der Lösung von 0,5 g Kaliumperjodat in 20 cm³ n. H_2SO_4 unter Durchleiten eines leichten Kohlendioxyd-Stroms auf dem Wasserbad erwärmt und das abziehende Gas durch eine auf 0° gekühlte Lösung von 50 mg p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid in 3 cm³ Wasser geleitet. Nach 15 Minuten hatten sich 28 mg Krystalle abgeschieden. Umkrystallisieren aus Hexan gab gelbe, flache Nadeln vom Smp. 127°. Vergleichspräparat aus Acetaldehyd und Mischprobe ebenso.

β-Triacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XVI).

3,55 g *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) und 1,8 g frisch entwässertes und gepulvertes Natriumacetat wurden mit 10,7 cm³ Acetanhydrid 2½ Stunden unter öfterem Schütteln auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierten 4,8 g feine, farblose Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Smp. 121—123°; spez. Drehung $[\alpha]_D^{15}$ = +7,8° ± 1,5° (c = 1,795 in Aceton).

44,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +0{,}14° \pm 0{,}02°$
3,732 mg Subst. gaben 7,009 mg CO_2 und 2,202 mg H_2O
3,619 mg Subst. verbr. 3,536 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,29)	Ber. C 51,31	H 6,63	$-OCH_3$	10,20%
	Gef. „ 51,25	„ 6,60	„	10,10%

α-Triacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XV).

50 mg *β*-Triacetat (XVI) vom Smp. 121—123° wurden in 1 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst, mit 20 mg wasserfreiem Zinkchlorid versetzt und 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt[1][2]. Die braune Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit Wasser und Soda gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es krystallisierten 18 mg (= 36%) wollige Nadeln vom Smp. 104—105°, die im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Das Produkt kann auch in zugespitzten Prismen erhalten werden, die ebenso schmelzen. Die Mischprobe mit (XVI) schmolz bei ca. 85—105°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{15}$ = +128,1° ± 1,5° (c = 1,959 in Aceton).

49,0 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +2{,}51° \pm 0{,}02°$
3,814 mg Subst. gaben 7,180 mg CO_2 und 2,265 mg H_2O
4,419 mg Subst. verbr. 4,297 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{13}H_{20}O_8$ (304,29)	Ber. C 51,31	H 6,63	$-OCH_3$	10,20%
	Gef. „ 51,37	„ 6,65	„	10,06%

Acetylierung in Pyridinlösung. (α-Diacetyl-*d*-chinovose-3-methyläther (XVIII)).

1 g *d*-Chinovose-3-methyläther (XIV) wurden in 15 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 10 cm³ Acetanhydrid versetzt und 22 Stunden bei 18° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde mit Wasser zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die mit HCl, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung eingedampft. Dreimaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Äther-Petroläther gab 0,1 g reine *β*-Form vom Smp. 121—123° (Mischprobe). Die Krystalle aus der Mutterlauge (1,4 g) schmolzen sehr unscharf und wurden über 40 g neutralem Al_2O_3 chromatographiert. Aus den mit Petroläther-Benzol (3 : 1) sowie mit absolutem Benzol eluierbaren Anteilen liessen sich noch 0,2 g *β*-Triacetat gewinnen. Die mit Benzol-Äther bis zu einem Ätthergehalt von 50% abgelösten Anteile waren Gemische, aus denen sich nur mit grosser Mühe 80 mg reine α-Form vom Smp. 104—105° (Mischprobe) abtrennen liessen. Die mit reinem Äther eluierten Fraktionen lieferten aus Äther-Petroläther 50 mg α-Diacetat (XVIII) als filzige Nadeln, die im Hochvakuum bei 60° getrocknet wurden. Smp. 110 bis 111°, spez. Drehung $[\alpha]_D^{15} = +100{,}6° \pm 2°$ (c = 3,103 in Aceton).

77,6 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{15} = +3{,}12° \pm 0{,}02°$
3,864 mg Subst. gaben 7,124 mg CO_2 und 2,413 mg H_2O
3,740 mg Subst. verbr. 4,274 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_{11}H_{18}O_7$ (262,25)	Ber. C 50,37	H 6,92	$-OCH_3$	11,82%
	Gef. „ 50,31	„ 6,99	„	11,81%

[1]) *C. S. Hudson, J. K. Dale,* Am. Soc. **37**, 1264, 1280 (1915).
[2]) *C. S. Hudson, J. M. Johnson,* Am. Soc. **37**, 1270, 1276 (1915).

α-Triacetat (XV) aus (XVIII).

40 mg Diacetat (XVIII) wurden mit 1 cm³ absolutem Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 1 Stunde auf 70° erhitzt. Die Aufarbeitung gab 35 mg reines α-Triacetat (XV) vom Smp. 105—106° (Mischprobe).

d-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX).

4,8 g reines β-Triacetat (XVI) vom Smp. 121—123° in 6 cm³ Eisessig und 1,5 cm³ Essigsäure-anhydrid wurden bei 0° mit 10 cm³ 30-proz. HBr-Eisessig-Lösung vermischt und 2 Stunden bei 18° stehen gelassen. Hierauf wurde genau wie kürzlich beschrieben[1]) mit verkupfertem Zinkstaub reduziert. Die Aufarbeitung lieferte 3,7 g farblosen Syrup, der bei der Hochvakuumdestillation 1,65 g (= 56%) *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) als farbloses Öl vom $Sdp._{0,03\ mm}$ 45—50° lieferte. Nach nochmaliger Destillation zeigte dieses $[\alpha]_D^{16} = -32{,}6^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 4,754 in Aceton).

118,9 ± 0,2 mg Subst. zu 2,501 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -1{,}55^0 \pm 0{,}02^0$

3,692 mg Subst. gaben 7,860 mg CO_2 und 2,478 mg H_2O
4,129 mg Subst. verbr. 6,517 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_9H_{14}O_4$ (186,20)	Ber. C 58,05	H 7,58	$-OCH_3$ 16,67%
	Gef. „ 58,10	„ 7,51	„ 16,32%

Der Kolbenrückstand (2 g) wurde durch Erwärmen mit Pyridin-Acetanhydrid acetyliert und das rohe Acetat ($Sdp._{0,04\ mm}$ 118—123°) wieder einer Umsetzung mit HBr und einer Reduktion unterworfen. Die Ausbeute betrug dann nur noch 28% und sank bei analoger Verarbeitung des erneut regenerierten Materials auf 17%. Aus 1,5 g reinem α-Triacetat (XV) wurden 0,3 g (= 33%) (XX) gewonnen.

d-Chinoval-3-methyläther (XXI).

4,2 g *d*-Chinoval-3-methyläther-acetat (XX) wurden genau wie beim Rhamnal beschrieben[1]) mit $Ba(OH)_2$ in Methanol verseift und gaben 2,6 g (= 80%) im Hochvakuum destillierten *d*-Chinoval-3-methyläther als farblosen Syrup vom $Sdp._{0,03\ mm}$ 47—49°. Das Produkt krystallisierte bei zweistündigem Stehen bei −10° und schmolz dann bei ca. 26°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = -75{,}6^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 5,322 in Wasser).

134,4 ± 0,2 mg Subst. zu 2,526 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = -4{,}02^0 \pm 0{,}02^0$

4,342 mg Subst. gaben 9,271 mg CO_2 und 3,275 mg H_2O
1,961 mg Subst. verbr. 4,101 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_7H_{12}O_3$ (144,17)	Ber. C 58,31	H 8,39	$-OCH_3$ 21,53%
	Gef. „ 58,27	„ 8,44	„ 21,63%

2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläther (*d*-Oleandrose) (XXII).

2,4 g *d*-Chinoval-3-methyläther (XXI) wurden in 12 cm³ Wasser gelöst und mit 12 cm³ auf 0° gekühlter 2-n. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung trübte sich sofort, und es schieden sich allmählich gelbgrüne Öltröpfchen ab. Nach 12-stündigem Stehen bei 0° wurde mit gekühltem Äther ausgeschüttelt. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 0,6 g gelbgrünes, fluoreszierendes Öl, das nicht weiter untersucht wurde. Die wässrige Lösung wurde mit frischgefälltem $BaCO_3$ bei 40° neutralisiert, durch ein mit wenig Kohle und $BaCO_3$ gedichtetes Filter abgenutscht und im Vakuum eingedampft. Dann wurde der trübe Rückstand in 10 cm³ trockenem Aceton aufgenommen, die Lösung mit 10 cm³ absolutem Äther versetzt, filtriert und eingedampft. Der verbleibende Syrup (1,82 g) wurde im Molekularkolben bei 0,03 mm und 75—90° Badtemperatur destilliert, das Destillat in wenig absolutem Äther gelöst, mit etwas Petroläther versetzt und bei 0° über P_2O_5 stehen gelassen. Nach 12 Stunden war fast die ganze Masse krystallisiert. Die unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluss rasch

[1]) *B. Iselin, T. Reichstein*, Helv. **27**, 1146 (1944).

abgenutschten, mit Äther-Petroläther gewaschenen und über P_2O_5 getrockneten Krystalle (1,2 g = 44%) wurden nochmals analog umkrystallisiert und schmolzen im Vakuumröhrchen bei 62—63°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{19} = -12{,}5^0 \pm 0{,}5^0$ (c = 3,669 in Wasser) ohne Mutarotation.

36,766 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = -0{,}46^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde die über P_2O_5 getrocknete Substanz unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum kurz geschmolzen und im Schweinchen eingewogen.

1,861 mg Subst. gaben 3,534 mg CO_2 und 1,460 mg H_2O
3,212 mg Subst. verbr. 5,931 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_7H_{14}O_4$ (162,18) Ber. C 51,84 H 8,70 $-OCH_3$ 19,13%
Gef. „ 51,81 „ 8,78 „ 19,10%

Der Zucker ist in Wasser, Alkohol und Aceton spielend, auch in Äther gut löslich, sehr wenig löslich in Petroläther. Bei der *Keller-Kiliani*-Reaktion gibt er die bekannte Blaufärbung.

2-Desoxy-*d*-chinovonsäurelacton-3-methyläther (*d*-Oleandronsäurelacton).

180 mg *d*-Oleandrose (XXII) wurden in üblicher Weise[1]) mit Bromwasser oxydiert. Das rohe Lacton (160 mg) destillierte im Molekularkolben fast quantitativ bei 0,03 mm und 70—90° Badtemperatur als farbloser Syrup. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{14} = +12{,}8^0 \pm 2^0$ (c = 1,098 in Aceton).

11,000 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{14} = +0{,}14^0 \pm 0{,}02^0$

Phenylhydrazid der *d*-Oleandronsäure.

50 mg *d*-Oleandronsäurelacton und 36 mg reines Phenylhydrazin wurden 30 Minuten auf 100° erwärmt. Nach Aufnehmen mit Äther schieden sich 40 mg Krystalle ab. Die Mutterlauge lieferte nach Zusatz von 10 mg Phenylhydrazin und nochmaligem Erhitzen weitere 10 mg. Umkrystallisieren aus Chloroform-Äther gab farblose kleine Drusen vom Smp. 134—135°. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = -20{,}6^0 \pm 3^0$ (c = 0,8736 in Methanol).

8,753 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}18^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet und im Schweinchen eingewogen, trotzdem war der C-Wert zu niedrig.

3,704 mg Subst. gaben 7,747 mg CO_2 und 2,484 mg H_2O
3,200 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N_2 (20°; 724 mm)
3,853 mg Subst. verbr. 4,185 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{13}H_{20}O_4N_2$ (268,31) Ber. C 58,19 H 7,51 N 10,44 $-OCH_3$ 11,56%
Gef. „ 57,08 „ 7,50 „ 10,61 „ 11,23%

S-Benzyl-thiuroniumsalz der *d*-Oleandronsäure.

50 mg *d*-Oleandronsäurelacton wurden wie bei der *l*-Form beschrieben[2]) in das genannte Salz übergeführt, das aus Chloroform in Blättchen vom Smp. 130—132° krystallisierte. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{16} = -7{,}2^0 \pm 2^0$ (c = 0,9697 in Methanol).

9,717 mg Subst. zu 1,002 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}07^0 \pm 0{,}02^0$

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 35° getrocknet und unmittelbar vor der Verbrennung 16 Stunden über P_2O_5 stehen gelassen.

3,845 mg Subst. gaben 7,317 mg CO_2 und 2,433 mg H_2O
3,138 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N_2 (16°; 729 mm)
2,572 mg Subst. verbr. 2,264 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*
$C_{15}H_{24}O_5N_2S$ (344,42) Ber. C 52,31 H 7,02 N 8,13 $-OCH_3$ 9,01%
Gef. „ 51,93 „ 7,07 „ 8,38 „ 9,10%

[1]) Vgl. z. B. *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **23**, 975 (besonders 990) (1940).
[2]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).

Die Mischprobe mit der *l*-Form[1]) schmolz bei 119—125°. Auch die Mischproben mit den S-Benzyl-thiuroniumsalzen aus den drei anderen natürlichen Isomeren gaben die folgenden, teilweise kleinen, aber deutlichen Schmelzpunktserniedrigungen:

S-Benzyl-thiuronium-salz der:	Smp.	Mischprobe
d-Cymaronsäure	130°	115—120°
Sarmentonsäure	146°	122—128°
Diginonsäure	137°	120—124°

Essigsäure und *d*(+)-Methoxybernsteinsäure aus (XXII).

Eine Probe *d*-Oleandrose (XXII) wurde genau wie bei der Cymarose und Diginose beschrieben[1]) mit $KMnO_4$ abgebaut. Die Essigsäure wurde als p-Phenyl-phenacyl-acetat[2]) vom Smp. 110° (Mischprobe) isoliert, die *d*(+)-Methoxybernsteinsäure wieder als Diamid, von dem nur wenige Milligramme erhalten wurden. Es schmolz bei 184° und zeigte die spez. Drehung $[\alpha]_D^{19} = +54{,}7° \pm 16°$ (c = 0,1279 in Methanol). Die Mischprobe mit dem *d*-Diamid[1]) (Smp. 184°) gab keine Schmelzpunktserniedrigung, während diejenige mit der *l*-Form sich unscharf von 178° an verflüssigte.

Anhydrisierungsversuche mit *d*-Oleandrose.

Die synthetische *d*-Oleandrose (XXII) liess sich im Molekularkolben sowohl bei 0,1 wie bei 1 mm völlig unzersetzt destillieren. Zur Wasserabspaltung wurden 290 mg nicht ganz reine Oleandrose mit 150 mg gepulvertem $KHSO_4$ vermischt, bei 1 mm 30 Minuten auf 30° erwärmt und die Temperatur dann langsam auf 95° gesteigert, wobei 74 mg farbloser Syrup überdestillierten. Er wurde in 2 cm³ absolutem Äther gelöst und die Lösung zur möglichsten Entfernung unveränderter Oleandrose mit 450 mg gepulvertem, wasserfreiem $CaCl_2$ unter Feuchtigkeitsausschluss 15 Minuten geschüttelt. Nach Filtration wurde im Hochvakuum destilliert. Der farblose Syrup zeigte eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{18} = +37{,}7° \pm 2°$ (c = 1,0342 in Methanol).

10,488 mg Subst. zu 1,014 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}39° \pm 0{,}02°$

Wie die folgende Analyse zeigt, bestand er aber zur Hauptsache noch aus Oleandrose oder einem Isomerisierungsprodukt. Vor der Verbrennung wurde 48 Stunden über P_2O_5 getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,988 mg Subst. gaben 7,570 mg CO_2 und 3,139 mg H_2O
2,824 mg Subst. verbr. 5,190 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$ *(Zeisel-Vieböck)*

$C_7H_{14}O_4$ (162,18)	Ber. C 51,84	H 8,70	$-OCH_3$	19,13%
	Gef. „ 51,80	„ 8,81	„	19,00%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

---

[1]) *C. W. Shoppee, T. Reichstein*, Helv. **25**, 1611 (1942).
[2]) *N. L. Drake, J. Bronitzky*, Am. Soc. **52**, 3715 (1930).

Curriculum vitae.

Am 28. Juli 1917 wurde ich, Ernst Benedikt Vischer von Basel, als Sohn des Architekten Ernst Vischer und der Louise, geb. Geigy in Basel geboren. Meine Schulbildung erhielt ich in Basel, zuerst in der Primarschule und dann acht Jahre am Humanistischen Gymnasium, wo ich im Frühling 1936 die Maturitätsprüfung bestand.

Im gleichen Jahr immatrikulierte ich mich an der phil.-naturw. Fakultät der Universität Basel zum Studium der Chemie, das in der Folge, auch schon vor der Mobilmachung, oft durch längere Militärdienste unterbrochen wurde. Im Sommer 1939 bestand ich das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie und im folgenden Winter das Mineralogie-Nebenfachexamen. Nachdem ich im Frühling 1942 das organische Praktikum mit dem Vorexamen abgeschlossen und darauf das Nebenfachexamen in physikalischer Chemie abgelegt hatte, begann ich im Herbst des gleichen Jahres an der Pharmazeutischen Anstalt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein meine Dissertation über die „Synthese des 2-Desoxy-*d*-chinovose-3-methyläthers (*d*-Oleandrose)", die im Sommer 1944 zum Abschluss kam. In dieser Zeit absolvierte ich auch das dritte Nebenfachexamen in Hygiene-Bakteriologie.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, F. Bürki, R. Doerr, S. Edlbacher, H. Erlenmeyer, F. Fichter, A. Hagenbach, W. Kuhn, E. Miescher, A. Portmann, T. Reichstein, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe; E. Berger, H. Bloch, H. Mohler, E. Schlittler und A. Zeller.